

10/538603

Rec'd PCT/PTO 09 JUN 2005
PCT/DE 03/04086

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 29 JAN 2004
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 58 072.3

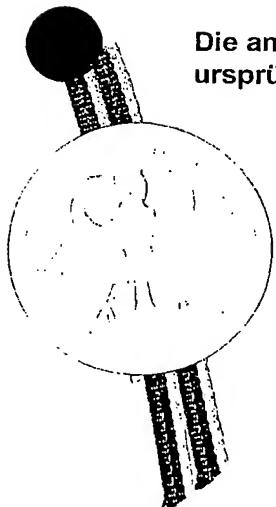
Anmeldetag: 11. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Wacker-Chemie GmbH, 81737 München/DE;
Dow Corning Corporation, Midland, Mich./US.

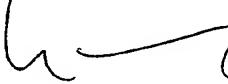
Bezeichnung: Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff

IPC: C 01 B 3/06

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**



München, den 7. Jänner 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
im Auftrag


HUB

BEST AVAILABLE COPY



Wacker-Chemie GmbH
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München

Dow Corning Corporation
2200 W. Salzburg Road
Midland
Michigan 48611, USA

5.

Anwaltsakte: Dn- 2808

Düsseldorf, den 11.12.2002

10

Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff

15 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff.

Wasserstoff wird in herkömmlicher Weise aus Kohlenwasserstoffen erzeugt, d. h. aus den Kohlenwasserstoffen enthaltenden Energieträgern Kohle, Erdöl, Erdgas. Ferner ist es bekannt, Wasserstoff auf elektrolytische Weise aus Wasser zu gewinnen. Dieses Verfahren ist jedoch sehr energieaufwendig (etwa 5 kWh/m³H₂). Darüber hinaus steht Wasser nur in bestimmten Gebieten der Erde in großem Umfang zur Verfügung (nicht in Wüstengegenden). Berücksichtigt man das Diffusionsverhalten von Wasserstoff, sind dessen Lagerung und dessen Transport sehr gefährlich, da sich bei Vermischung mit Luft explosive Gemische (Knallgas) bilden. Eine Wasserstoffverflüssigung zur Lagerung ist mit einem hohen Energieaufwand verbunden.

Wasserstoff gilt als Energiequelle der Zukunft, da bei der Energieerzeugung aus Wasserstoff (Verbrunnung mit Sauerstoff zu Wasser) keine umweltschädigenden Gase (CO, CO₂, SO₂ etc.) erzeugt werden. Andererseits bringt jedoch die herkömmliche Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen die Erzeugung von umweltschädigenden Substanzen (CO, CO₂ etc.) mit sich, die bei der Energieerzeugung aus Wasserstoff gerade vermieden werden sollen. Dieser Weg zur Erzeugung von Wasserstoff stellt daher letztendlich keine Lösung für die immer größer werdenden Umweltprobleme dar und bringt darüber hinaus eine verstärkte Ausbeutung der Kohle-/Gas-/Öl-Reserven mit sich. Letztendlich wird durch diese herkömmliche Erzeugung von Wasserstoff das Problem der Umweltverschmutzung nur vom Ort der Energieerzeugung 10 zum Ort der Wasserstofferzeugung verlagert.

Wünschenswert ist daher eine Wasserstofferzeugung, die vor Ort nicht aus C-Quellen durchgeführt werden kann.

A 20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff zu schaffen, das unabhängig von C-Quellen durchgeführt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe zeigt die Erfindung drei Wege 25 auf. Nach einem ersten Lösungsweg wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser zur Verfügung gestellt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren dient amorphes Silicium 30 als Ausgangssubstanz. Die Herstellung von amorphen Silicium ist bekannt und wird darüber hinaus mit neuen Verfahren in

den deutschen Patentanmeldungen 102 17 140.8, 102 17 124.6 und 102 17 126.2 vorgeschlagen. Als Ausgangsstoff für die Herstellung von amorphem Silicium dient letztendlich Siliciumdioxid, das in großem Umfang als natürliches Vorkommen auf der Erde vorhanden ist (insbesondere auch in Wüstengenden), so dass letztendlich amorphes Silicium eine sichere Quelle für die Herstellung von Wasserstoff darstellt, mit der Wasserstoff vor Ort, d. h. unabhängig von C-Quellen und/oder Wasserquellen, ohne Transport- und Lagerungsprobleme erzeugt werden kann.

Als amorph werden Festkörper bezeichnet, deren molekulare Bausteine nicht in Kristallgittern, sondern regellos angeordnet sind. Amorphes Silicium (a-Si) lässt sich wesentlich kostengünstiger herstellen als kristallines Silicium.

Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Grenzen zwischen amorphem und mikrokristallinem bzw. feinkristallinem Silicium nicht exakt gezogen werden können. Die Erforschung schließt daher ein, dass die erfindungsgemäße Erzeugung von Wasserstoff auch mit mikrokristallinem bzw. feinstkristallinem Silicium durchführbar ist. Geeignete Grenzen sind empirisch zu ermitteln.

25 In der vorstehend erwähnten älteren deutschen Patentanmeldung 102 17 140.8 ist erwähnt, dass es einerseits reines amorphes Silicium, das eine schwarze Farbe besitzt und nicht „oberflächenbelegt“ ist sowie sich durch ein besonders hohes Reaktionsvermögen auszeichnet; und andererseits 30 amorphes Silicium gibt, das als braunes Pulver anfällt und „oberflächenbelegt“ ist, beispielsweise mit Cl, Silylchlor-

rid oder O₂ oder HO belegt ist. Mit „oberflächenbelegt“ ist eine chemische Belegung gemeint.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich grundsätzlich mit 5 beiden Arten von amorphem Silicium durchführen, wobei das nicht chemisch belegte, schwarze amorphe Silicium allgemein eine bessere Reaktivität besitzt als das chemisch belegte, braune (gelbe), amorphe Silicium.

10 Vorzugsweise wird daher schwarzes chemisch unbelegtes amorphes Silicium für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich in vorteilhafter 15 Weise bei Raumtemperatur durchführen, wenn eine entsprechende Reaktivität des amorphen Siliciums existiert, was insbesondere bei dem schwarzen chemisch unbelegten amorphen Silicium der Fall ist.

20 Bei der Verwendung von braunem chemisch belegten amorphen Silicium ist die Reaktivität des Siliciums von der Belegung abhängig. So kann die Reaktivität (Reaktionstemperatur) des amorphen Siliciums gezielt durch Steuerung der chemischen Belegung gesteuert werden. Untersuchungen haben ergeben, 25 dass mit NH₃ belegtes amorphes braunes Silicium eine bessere Reaktivität hat als mit O₂ belegtes amorphes braunes Silicium.

Wie vorstehend erwähnt, lässt sich das erfindungsgemäße 30 Verfahren unter Umständen auch mit mikrokristallinem bzw. feinstkristallinem Silicium in Pulverform durchführen, wo-

bei diese Substanz eine noch geringere Reaktivität als das vorstehend erwähnte braune amorphe Silicium hat.

Bei der Umsetzung des amorphen Siliciums mit Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff (Hydrolyse von Si_{am}) entsteht neben Wasserstoff Siliciumdioxid (SiO_2), das verwertbar bzw. recyclebar ist.

Bei dem zweiten Weg zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einem Alkohol erzeugt. Als Alkohole (ROH) werden vorzugsweise solche eingesetzt, bei denen R Me (Methyl) oder Et (Ethyl) bedeutet. Die Reaktion von Si_{am} mit Alkoholen liefert Tetraalkoxysilane ($Si(OR)_4$), wobei R allgemein einen organischen Rest, vorzugsweise Alkylrest, bedeutet. Diese Tetraalkoxysilane, auch als Kieselsäureester bezeichnet, werden in herkömmlicher Weise durch Umsetzen von Siliciumhalogeniden mit Alkoholen hergestellt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die direkte Herstellung aus Silicium, so dass eine Verfahrensstufe gespart wird. Für die Tetraalkoxysilane gibt es eine Vielzahl von Verwendungsarten, so dass diese Verbindungen als bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallendes Nebenprodukt große Bedeutung haben.

Bei einem dritten Weg des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einer Karbonsäure erzeugt. Vorzugsweise findet hierbei Essigsäure (CH_3COOH) Verwendung, wobei bei der Umsetzung von Si_{am} mit Essigsäure festes Siliciumtetraacetat erzeugt wird, das als

Grundstoff für den Aufbau von Organosilanen und Siloxanen/Silikonen große Bedeutung besitzt.

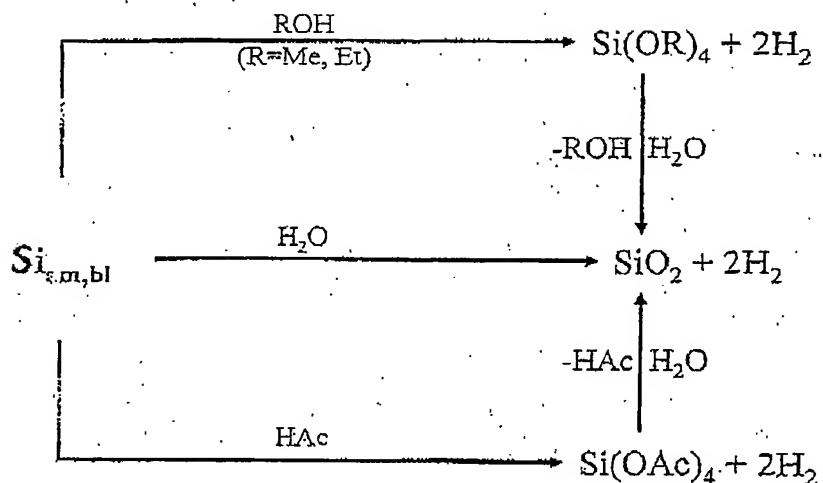
Erfindungsgemäß ist vorzugsweise ferner vorgesehen, dass
5 die bei der Wasserstofferzeugung mit einem Alkohol oder ei-
ner Karbonsäure gewonnenen Verbindungen $\text{Si}(\text{OR})_4$, wobei R
einen organischen Rest, insbesondere Alkyl- oder Karbonsäu-
rerest, bildet, durch Hydrolyse in $\text{SiO}_2 + \text{HOR}$ überführt
werden. Auf diese Weise können, wenn der Bedarf an der Ver-
10 bindung $\text{Si}(\text{OR})_4$, insbesondere $\text{Si}(\text{OAc})_4$, gedeckt ist, der
Alkohol bzw. die Karbonsäure (Essigsäure) wiedergewonnen
werden.

Der auf erfundungsgemäße Weise equimolar erzeugte H_2 kann
15 in mobilen (Brennstoffzelle) und stationären Systemen Ver-
wendung finden. In Bezug auf die Verwendung in Brennstoff-
zellen wurde bisher der benötigte Wasserstoff in Konvertern
vor der Brennstoffzelle aus CH_3OH oder CH_4 erzeugt, wobei
in jedem Falle CO_2 produziert wurde. Das erfundungsgemäße
20 Verfahren ist demgegenüber CO_2 -frei, und es fallen wertvol-
le und praktisch ungiftige Produkte an, die bei Sättigung
des Bedarfs recyclebar sind.

Wie bereits erwähnt, können bei dem braunen amorphen Sili-
25 cium durch Deaktivierung der Si-Oberfläche (chemische Bele-
gung) beliebige Temperaturen für die Reaktion zur Wasser-
stofferzeugung eingestellt werden.

Nachfolgend ist der Reaktionsablauf des erfundungsgemäßen
30 Verfahrens für Methyl-, Ethylalkohol einerseits und Essig-
säure andererseits dargestellt. Hierbei bedeuten:

R = Methyl, Ethyl
 am = amorph
 bl = black (schwarz)
 5 Ac = Acetat.



Wacker-Chemie GmbH
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München

Dow Corning Corporation
2200 W. Salzburg Road
Midland
Michigan 48611, USA

5

Anwaltsakte: Dn- 2808

Düsseldorf, den 11.12.2002

10

Patentansprüche

15 1. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser.

2. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einem Alkohol.

20 3. Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Umsetzung von amorphem Silicium mit einer Karbonsäure.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass schwarzes, chemisch unbelagtes, amorphes Silicium eingesetzt wird.

25 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Raumtemperatur durchgeführt wird.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass braunes, chemisch -belegtes, amorphes Silicium verwendet wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktivität (Reaktionstemperatur) des amorphen Siliciums durch Steuerung der chemischen Belegung desselben gesteuert wird.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Wasserstofferzeugung mit einem Alkohol oder einer Karbonsäure gewonnenen Verbindungen $\text{Si}(\text{OR})_4$, wobei R einen organischen Rest, insbesondere Alkyl- oder Karbonsäurerest, bedeutet, durch Hydrolyse in $\text{SiO}_2 + \text{HOR}$ überführt werden.

20

25

30



Wacker-Chemie GmbH
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München

Dow Corning Corporation
2200 W. Salzburg Road
Midland
Michigan 48611, USA

5

Anwaltsakte: Dn- 2808

Düsseldorf, den 11.12.2002

10

Zusammenfassung

15 Es wird ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch
Umsetzung von amorphem Silicium mit Wasser, einem Alkohol
oder einer Karbonsäure beschrieben. Dieses Verfahren kann
unabhängig von C-Quellen und Wasser-Quellen durchgeführt
werden und ist vor Ort ohne Transport-, und Lagerungsproble-
me für den Wasserstoff durchführbar.
20

25

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.